

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-004068

(43)Date of publication of application : 09.01.1988

(51)Int.CI.

C23C 16/26  
C01B 31/06  
C23C 16/50  
C30B 29/04

(21)Application number : 61-147514

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 23.06.1986

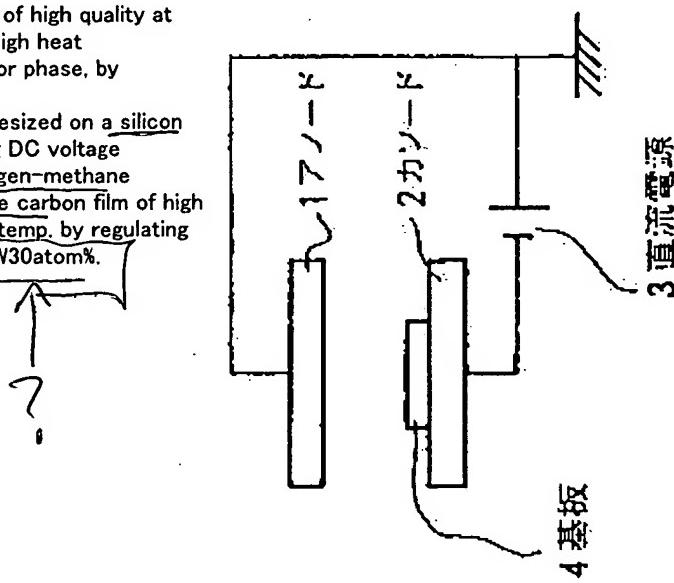
(72)Inventor : FUJII KAZUTAKA  
SHOHATA NOBUAKI

## (54) DIAMONDLIKE CARBON FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To synthesize a diamondlike carbon film of high quality at room temp. when a diamondlike carbon film having high heat conductivity is deposited on a substrate from a vapor phase, by specifying the hydrogen content in the vapor phase.

CONSTITUTION: A diamondlike carbon film is synthesized on a silicon substrate 4 by glow discharge caused by impressing DC voltage between anode 1 and cathode 2 in a gaseous hydrogen-methane mixture as a reactive gas. At this time, a diamondlike carbon film of high quality is stably formed on the substrate 4 at room temp. by regulating the hydrogen content in the gaseous mixture to 20W30atom%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-4068

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月9日

C 23 C 16/26  
C 01 B 31/06  
C 23 C 16/50  
C 30 B 29/04

6554-4K  
6750-4G  
6554-4K  
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ダイヤモンド状カーボン膜

⑮ 特願 昭61-147514

⑯ 出願 昭61(1986)6月23日

⑰ 発明者 藤井 和隆 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑱ 発明者 正畑 伸明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑳ 代理人 弁理士 内原 晋

明細書

発明の名称 ダイヤモンド状カーボン膜

特許請求の範囲

(1) 水素含有量が20原子パーセント以上30原子パーセント以下であることを特徴とするダイヤモンド状カーボン膜。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気相から高温の基板上に析出させることのできる高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜に関する。

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

気相からのダイヤモンドないしはダイヤモンド状カーボン膜の合成方法として、約2000°Cに加熱したフィラメントを触媒とする方法、放電(直流、高周波、マイクロ波等)を利用した方法、イオンビーム法、スパッタ法等が知られている。これらの方の多くは、基板を約800°Cに加熱しな

ければならない欠点を有している。また結晶ダイヤモンド粒子の密集化によって膜状にするには、長時間かかり、その表面も荒い欠点を有している。

高温付近でダイヤモンド状カーボン膜を合成した例として、1980年発行のジャーナル・オブ・ノンクリスタリン・ソリッズ誌 (Journal of Non-Crystalline Solids) 第35&36巻第435ページ記載の論文でガラスないしはモリブデンをガラス上の蒸着したものをお板に用い、アセチレンを直流グロー放電により分解し、硬質カーボン膜を合成したことを見出している。しかしながら、熱伝導性については述べられていない。また、従来の報告では、水素含有率と熱伝導性の関係を明らかにしたものではなく、水素含有量は制御されていない。

ところで近年のエレクトロニクス技術の進歩は極めて著しいものがあり、高密度で高绝缘性かつ高熱伝導性材料が色々な分野例えば磁気記録媒体表面コーティング、磁気ヘッドの表面コーティ

ング、ICやLSIなどの電子デバイスの表面保護膜や多層配線層間絶縁膜などの用途のために、必要とされている。従来の炭素膜は抵抗が低かったり、高抵抗であっても硬度が  $1000\text{kg}/\text{mm}^2$  以下と小さかったり、熱伝導率は  $100\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$  以下と小さかったり、成膜温度が約  $500^\circ\text{C}$  以下では様な膜が製作できないという種々の欠点を有していた。

本発明の目的は、このような従来の欠点を除去し、室温で合成できる高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明によれば、水素含有量を20原子%～30原子%とすることによって、高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜が得られる。

気相からのダイヤモンドないし非晶質のダイヤモンド状カーボンの合成過程では、熱力学的に準安定な相を安定化せしめる人工的操作を要求される。特に室温付近での合成の場合、内部エネルギーの高いプラズマを利用したり、イオンを加速し

て基板に衝突させる等の工夫が必要となる。更に非晶質状態でダイヤモンドの特性を得ようとする場合には、カーボン膜中に炭素と水素の結合を積極的に利用する方法がとられる。本発明者らは、よりダイヤモンドに近い性質を得るために製造条件を種々検討した結果、水素含有量に最適の値が存在することを見出し本発明に到った。水素の役割としては、ダイヤモンド状カーボンを安定化せしめるのみでなく、存在するダングリングボンドを補償することによって、フォノンの散乱を防止し、熱伝導率を増加するものと考えられる。

#### (実施例1)

反応ガスとして、水素とメタンの混合ガスを用い、第1図の直流グロー放電装置を用い、室温のシリコン基板状に2ミクロンのダイヤモンド状カーボン膜を合成した。第1図で1はアノード、2はカソード、3は直流電源、4は基板である。水素含有量は、圧力を変えることによっても制御できるが、この実験では、全圧を2トールと一定に保ちメタンと水素の混合比を変えて水素含有量を

測定している。第2図に合成したダイヤモンド状カーボン膜の熱伝導率の水素の含有量との関係を示す。第2図より、水素含有量が20～30原子パーセントの時熱伝導率が大きく、最大で鋼と同程度まで上昇していることが判明した。この条件での特性は、析出速度が毎分100 オングストローム、電気抵抗は、 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$  と高絶縁性で、酸・アルカリに耐して不活性であり、硬度も約3000ビックース硬度と硬い膜である。更に膜表面は、非常に平滑で鏡面状態でくもりのない良好なものであった。

#### (実施例2)

第3図に示す直流グロー放電装置を用い、実施例1と同じ条件でダイヤモンド状カーボン膜を合成し、熱伝導率を評価した所、実施例1と同様な傾向を得た。ただし、この膜の硬度は約  $10000\text{kg}/\text{mm}^2$  とカース硬度とほぼダイヤモンド相当の値を示すので、熱伝導率も最大で  $600\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$  とダイヤモンドに近い値が得られた。

なお実施例1、2において水素量の定量分析

は、カーボン原子をラザフォード・バックスキャッタリング法で、水素原子をプロトン・リコイル・ディテクション法で分析し、カーボン原子に対する水素原子比で求めた。更に、赤外吸収スペクトルに現われる  $2900\text{cm}^{-1}$  当りのC-H伸縮モードによるピークの積分強度より、水素量を確認した。

#### (発明の効果)

本発明により、高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜を基板に析出させることができる。水素含有量が20原子パーセント以下かないと30原子パーセント以上のカーボン膜では非常に低い熱伝導性を示し、本発明の効果は非常に大きい。更に、水素を含有しないアモルファスカーボン膜に比べると2倍大きい。

#### 図面の簡単な説明

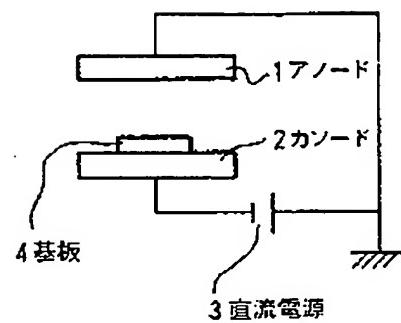
第1図及び第3図は、本発明の方法に直接使用する装置の概略図。第2図は、ダイヤモンド状カーボン膜の熱伝導率と水素の含有量の関係を示す図。

特開昭63-4068(3)

図において、1はアノード、2はカソード、3  
は直流電源、4はスクリーンメッシュである。

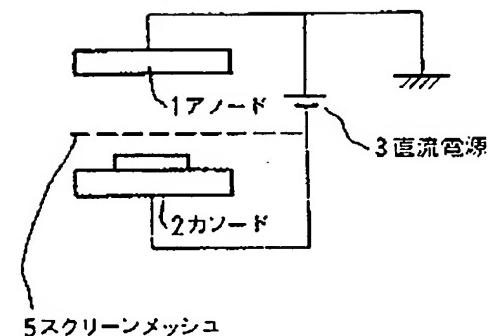
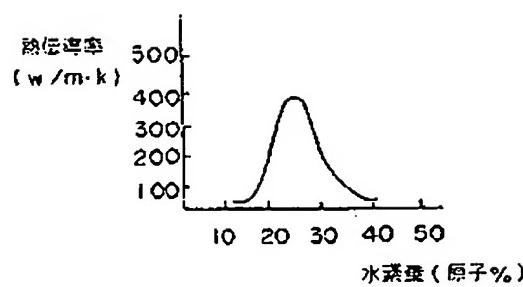
代理人 弁理士 内原 喬内原

第 1 図



第 3 図

第 2 図



## (54) BIAS SPUTTERING DEVICE

(11) 63-4066 (A) (43) 9.1.1988 (19) JP

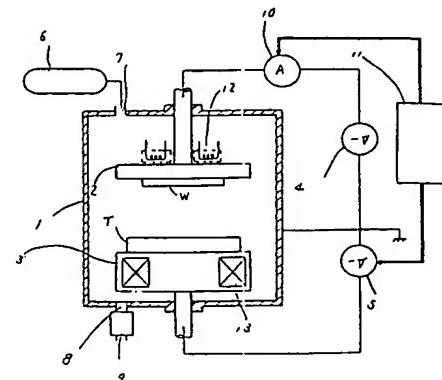
(21) Appl. No. 61-146909 (22) 25.6.1986

(71) HITACHI LTD (72) MITSUAKI HORIUCHI(2)

(51) Int. Cl'. C23C14/54,H01L21/285

**PURPOSE:** To form a film having good adhesiveness on a substrate surface without deteriorating film quality by detecting substrate current and providing a controller to control the density of the plasma generated near the substrate based on the detected current.

**CONSTITUTION:** The inside of a chamber 1 is evacuated to a high vacuum by a discharge port 8 and gaseous Ar is introduced through a gas supply port 7 into the chamber until the prescribed degree of vacuum is attained. While an upper electrode 2 is heated by a heater 12, electric power is impressed from a negative power source 5 to a lower electrode 3 and electric power is also impressed simultaneously to the upper electrode 2 from a negative power source 4 to set the electrode at a required bias. The plasma is thereby generated between the two electrodes 2 and 3 and sputters a target T, thus forming the film on the surface of a substrate W. The current at the upper electrode 2 is measured by an ammeter 10 and a controller 11 makes the feedback control of the electric power of the negative power source 5 based on the measured value so that the current value attains approximately the prescribed value or above. While the bias at the upper electrode 2 is thereby held constant, the plasma density is controlled and the quantity of the ions flowing to the substrate W is increased.



9: pump, 13: magnet. W: substrate (silicon wafer)

## (54) JIG FOR VAPOR DEPOSITION

(11) 63-4067 (A) (43) 9.1.1988 (19) JP

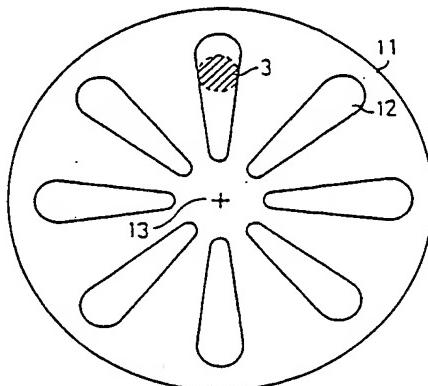
(21) Appl. No. 61-148927 (22) 24.6.1986

(71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) MUNEO HATTA

(51) Int. Cl'. C23C14/54,H01L21/285

**PURPOSE:** To easily control the film thickness of a metal to be deposited by evaporation on the surface of a film thickness sensor with good accuracy by installing a jig body radially provided with a required number of slits having adequate apertures in the radial direction from the central part of a disk in such a manner that said body is deviated from the sensor surface and can be freely rotated.

**CONSTITUTION:** A required number of the slits 12 having the apertures shaped adequately to expand radially from the central part of the disk are radially provided to the disk to form the body 11 of a vapor deposition jig. Such body is disposed in such a manner that the center 13 of rotation thereof is deviated from the sensor 3 for detecting the film thickness of the vapor deposition metal. The body 11 is rotated to decrease the incoming vapor deposition metal and to deposit the same by evaporation on the sensor 3 surface. The metal is thus deposited by evaporation on the sensor 3 surface at a required decrease rate. The rate of the vapor deposition is easily controlled by changing the number and aperture area of the slits 12.



## (54) DIAMONDLIKE CARBON FILM

(11) 63-4068 (A) (43) 9.1.1988 (19) JP

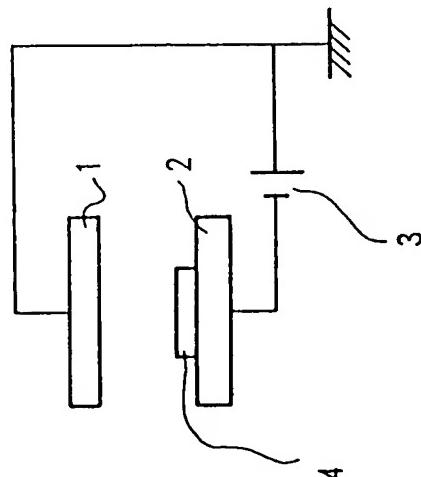
(21) Appl. No. 61-147514 (22) 23.6.1986

(71) NEC CORP (72) KAZUTAKA FUJII(1)

(51) Int. Cl'. C23C16/26,C01B31/06,C23C16/50,C30B29/04

**PURPOSE:** To synthesize a diamondlike carbon film of high quality at room temp. when a diamondlike carbon film having high heat conductivity is deposited on a substrate from a vapor phase, by specifying the hydrogen content in the vapor phase.

**CONSTITUTION:** A diamondlike carbon film is synthesized on a silicon substrate 4 by glow discharge caused by impressing DC voltage between anode 1 and cathode 2 in a gaseous hydrogen-methane mixture as a reactive gas. At this time, a diamondlike carbon film of high quality is stably formed on the substrate 4 at room temp. by regulating the hydrogen content in the gaseous mixture to 20~30atom%.



3: DC power source

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-4068

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)1月9日
C 23 C 16/26		6554-4K	
C 01 B 31/06		6750-4G	
C 23 C 16/50		6554-4K	
C 30 B 29/04		8518-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンド状カーボン膜

⑯ 特願 昭61-147514

⑰ 出願 昭61(1986)6月23日

⑱ 発明者 藤井 和隆 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲ 発明者 正畑 伸明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑳ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
 ㉑ 代理人 弁理士 内原 晋

明細書

発明の名称 ダイヤモンド状カーボン膜

特許請求の範囲

(1) 水素含有量が20原子パーセント以上30原子パーセント以下であることを特徴とするダイヤモンド状カーボン膜。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気相から室温の基板上に析出させることのできる高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜に関する。

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

気相からのダイヤモンドないしはダイヤモンド状カーボン膜の合成方法として、約2000°Cに加熱したフィラメントを触媒とする方法、放電(直流、高周波、マイクロ波等)を利用した方法、イオンビーム法、スパッタ法等が知られている。これらのことの多くは、基板を約800°Cに加熱しな

ければならない欠点を有している。また結晶ダイヤモンド粒子の密集化によって膜状にするには、長時間かかり、その表面も荒い欠点を有している。

室温付近でダイヤモンド状カーボン膜を合成した例として、1980年発行のジャーナル・オブ・ノンクリスタリン・ソリッズ誌 (Journal of Non-Crystalline Solids) 第35&36巻第435ページ記載の論文でガラスないしはモリブデンをガラス上の蒸着したものを基板に用い、アセチレンを直流通電により分解し、硬質カーボン膜を合成したことを報告している。しかしながら、熱伝導性については述べられていない。また、従来の報告では、水素含有率と熱伝導性の関係を明らかにしたものではなく、水素含有量は制御されていない。

ところで近年のエレクトロニクス技術の進歩は極めて著しいものがあり、高硬度で高絶縁性かつ高熱伝導性材料が種々の分野例えば磁気記録媒体表面コーティング、磁気ヘッドの表面コーティ

ング、ICやLSIなどの電子デバイスの表面保護膜や多層配線層間絶縁膜などの用途のために、必要とされている。従来の炭素膜は抵抗が低かったり、高抵抗であっても硬度が $1000\text{kg/mm}^2$ 以下と小さかったり、熱伝導度は $100\text{W}/\text{v}\cdot\text{k}$ 以下と小さかったり、成膜温度が約 $500^\circ\text{C}$ 以下では性能の優れた膜が製作できないという種々の欠点を有していた。

本発明の目的は、このような従来の欠点を除去せしめて、室温で合成できる高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、水素含有量を20原子%～30原子%とすることによって、高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜が得られる。

気相からのダイヤモンドないし非晶質のダイヤモンド状カーボンの合成過程では、熱力学的に準安定な相を安定化せしめる人工的操作を要求される。特に室温付近での合成の場合、内部エネルギーの高いプラズマを利用したり、イオンを加速し

て基板に衝突させる等の工夫が必要となる。更に非晶質状態でダイヤモンドの特性を得ようとする場合には、カーボン膜中に炭素と水素の結合を積極的に利用する方法がとられる。本発明者らは、よりダイヤモンドに近い性質を得るために製造条件を種々検討した結果、水素含有量に最適の値が存在することを見出し本発明に到った。水素の役割としては、ダイヤモンド状カーボンを安定化せしめるのみでなく、存在するダングリングボンドを補償することによって、フォノンの散乱を防止し、熱伝導率を増加するものと考えられる。

(実施例1)

反応ガスとして、水素とメタンの混合ガスを用い、第1図の直流グロー放電装置を用い、室温のシリコン基板状に2ミクロンのダイヤモンド状カーボン膜を合成した。第1図で1はアノード、2はカソード、3は直流電源、4は基板である。水素含有量は、圧力を変えることによっても制御できるが、この実験では、全圧を2トールと一定に保ちメタンと水素の混合比を変えて水素含有量を

調節している。第2図に合成したダイヤモンド状カーボン膜の熱伝導率の水素の含有量との関係を示す。第2図より、水素含有量が20～30原子パーセントの時熱伝導率が大きく、最大で銅と同程度まで上昇していることが判明した。この条件での特性は、析出速度が毎分100 オングストローム、電気抵抗は、 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ と高絶縁性で、酸・アルカリに耐して不活性であり、硬度も約3000ビックース硬度と硬い膜である。更に膜表面は、非常に平滑で鏡面状態でくもりのない良好なものであった。

(実施例2)

第3図に示す直流グロー放電装置を用い、実施例1と同じ条件でダイヤモンド状カーボン膜を合成し、熱伝導率を評価した所、実施例1と同様な傾向を得た。ただし、この膜の硬度は約10000ビックース硬度とほぼダイヤモンド相当の値を示すので、熱伝導率も最大で $600\text{W}/\text{v}\cdot\text{k}$ とダイヤモンドに近い値が得られた。

なお実施例1、2において水素量の定量分析

は、カーボン原子数をラザフォード・バックスキヤッタリング法で、水素原子をプロトン・リコイル・ディテクション法で分析し、カーボン原子に対する水素原子比で求めた。更に、赤外吸収スペクトルに現われる $2900\text{cm}^{-1}$ 当りのC-H伸縮モードによるピークの積分強度より、水素量を確認した。

(発明の効果)

本発明により、高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜を室温の基板に析出させることができる。水素含有量が20原子パーセント以下かないしは30原子パーセント以上のカーボン膜では非常に低い熱伝導性を示し、本発明の効果は非常に大きい。更に、水素を含有しないアモルファスカーボン膜に比べると2桁大きい。

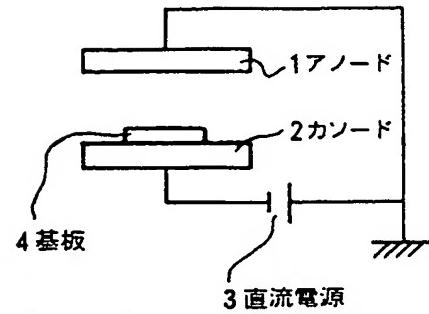
図面の簡単な説明

第1図及び第3図は、本発明の方法に直接使用する装置の概略図。第2図は、ダイヤモンド状カーボン膜の熱伝導率と水素の含有量の関係を示す図。

第 1 図

図において、1はアノード、2はカソード、3  
は直流電源、4はスクリーンメッシュである。  
代理人 弁理士 内原

内原



第 3 図

第 2 図

